

WEST

Generate Collection

Print

L1: Entry 4 of 10

File: JPAB

Jun 18, 1996

PUB-NO: JP408156408A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08156408 A

TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: June 18, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UMEHARA, HIDEKI

YANAGIMACHI, MASATOSHI

TANIGUCHI, YOSHITERU

HIROSE, SUMIO

TAKUMA, HIROSUKE

MISAWA, TSUTAYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI TOATSU CHEM INC

APPL-NO: JP06295085

APPL-DATE: November 29, 1994

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium enabling recording and reproduction by using light with a specific wavelength and enabling reproduction or recording and reproduction by using light with a specific shorter wavelength by adding a complex of an azo compd. represented by a specific formula and a metal and a dye having large absorption with respect to a specific wavelength to a recording layer.

CONSTITUTION: A recording layer containing coloring matter, a reflecting layer and a protective layer are successively laminated on a transparent substrate to obtain an optical recording medium enabling recording and reproduction by light of 770-880nm and enabling reproduction or recording and reproduction by light of 620-690nm. The recording layer contains a complex of an azo compd. represented by formula and a metal and coloring matter having large absorption with respect to a wavelength of 720-850nm. In the formula, X is a residue forming a heterocyclic ring together with the nitrogen and carbon atoms bonded to X, Y is a residue forming an aromatic or heterocyclic ring together with two carbon atoms bonded to Y and Z is a group having active hydrogen.

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-156408

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
		7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 9 頁)

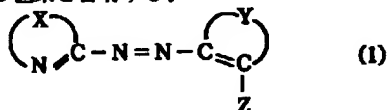
(21)出願番号	特願平6-295085	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成6年(1994)11月29日	(72)発明者	梅原 英樹 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	柳町 昌俊 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	谷口 義輝 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 色素を含有する記録層、反射層及び保護層からなる光記録媒体に於いて、記録層が式（１）で表されるアゾ化合物の金属錯体と 720～850nm に大きな吸収を有する色素を含有する。



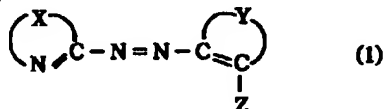
(式中、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有する基を表す)。

【効果】 780nmの光で記録及び再生でき、且つ 620～690nm の光でも再生又は記録及び再生ができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板上に、色素を含有する記録層、反射層及び保護層を順次積層してなり、770～800nmの光で記録及び再生が可能であり、且つ620～690nmの光でも再生又は記録及び再生が可能な光記録媒体にして、該記録層が下記一般式(1)〔化1〕で表されるアゾ化合物の金属との錯体と、720～850nmに大きな吸収を有する色素とを含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】



〔式(1)に於いて、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有する基を表す。〕

【請求項2】 アゾ化合物の金属錯体の膜を形成した状態での吸収ピーク波長が620nm以下である請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板を通して測定した780nmの光に対する反射率が65%以上、且つ680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が20%以上である請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が25%以上である請求項3記載の光記録媒体。

【請求項5】 720～850nmに大きな吸収を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素から選ばれた色素である請求項1乃至4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 720～850nmに大きな吸収を有する色素がトリカルボシアニン色素である請求項1乃至5のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項7】 720～850nmに大きな吸収を有する色素がフタロシアニン、ナフタロシアニン色素である請求項1乃至5のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明基板上に色素を含有する記録層、反射層、及び保護層を有する単板型光記録媒体で、特に記録可能コンパクトディスク(CD-R)の規格であるオレンジブック規格を満足し(すなわち770～800nmの光で記録及び再生が出来)、且つ620～690nmの可視光レーザー光で再生、又は記録及び再生が可能な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】単板型光記録媒体の一例として、色素を記録層とし且つ反射率を大きくするため記録層の上に金

属の反射層を設け、更にこの上に保護層を設けた追記可能な光記録媒体は、例えば Optical Data Storage 1989 Technical Digest Series Vol.1 45(1989)、特開平2-132656、特開平2-168446、特開平3-215466等に提案され、CD-R媒体として市場に供されている。この媒体は、780nmの半導体レーザーで記録することが出来、且つ780nmの半導体レーザーを搭載している市販のCDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーで再生できるという特徴を有する。

10 【0003】しかしながら、デジタル動画等のように大容量の情報を記録するには記録時間が15分以下と短い。又、機器の小型化が進なかつて従来の媒体は小型にすると容量が不足する。従来のCD-R媒体は780nm前後の波長を有する半導体レーザーを用いて記録及び再生を行っていたが、最近620～690nmの半導体レーザーが開発され、より高密度の記録及び/又は再生が可能となり、高密度媒体対応のプレーヤーの開発が検討されている。

【0004】この際、従来のCD-R媒体は、互換性の点から少なくとも高密度媒体対応のプレーヤーで再生できることが望まれている。該高密度対応のプレーヤーは現在市場に供されているA1(アルミ)を反射層とする再生専用媒体であるCD、CD-ROMやこれと同じ方法で作られる高密度媒体と互換性を有するように設計されるが、この互換性の点からはCD-R媒体も620～690nmの光に対する反射率が20%以上、好ましくは25%以上を有することが望まれている。

【0005】しかしながら記録済みの従来のCD-R媒体を、620～690nmの半導体レーザーで再生すると、反射率が10%程度と小さく、変調度も小さく、且つ記録部の反射率が増大するlow to high記録となる(ちなみに780nmの光で再生した場合は、記録部の反射率は減少するhigh to low記録)。更に、記録波形に大きな歪が観察される。このような数々の欠点のために、従来のCD-R媒体は、620～690nmの光で再生することは困難であるとされていた。又、再生光安定性にも劣り、例えば0.5mWの出力で再生しても、数回の再生で記録信号が劣化するという問題点も有する。

【0006】その理由は前記した従来のCD-R媒体の記録層に用いられている色素は膜を形成せしめた状態で測定すると、620～750nmに大きな吸収を有するため、620～690nmでの反射率が小さくなり、且つ、変調度も小さく、逆に再生光安定性が悪くなる。又、波形歪に関してはその理由は記録ビット部の光路長が620～690nmの光に対して不均一であるためと本発明者らは推定している。

【0007】特公平5-67438には、本願発明のアゾ化合物の金属錯体を記録層に用いた媒体が開示されている。しかしながら、該媒体はCD-Rを目的にしたものでなく、且つ一つの波長の光により記録及び再生を目的とし

たもので、本願発明の特徴的な作用効果である、オレンジブックを満足し、且つ、620～690nmの光でも再生したり、又は記録及び再生することは出来ない。例えば該公報の実施例1記載の媒体は、記録層が800nm付近に吸収極大を有するために、オレンジブックを満足させない。又、実施例13～15の媒体は633nmの光で記録及び再生が出来るが、780nmの光では記録できないのである。

【0008】一方、国際出願公開091/18950には、シアニン系色素とアゾ金属キレート化合物の混合色素を記録層とする媒体が開示されている。該公報にはシアニン色素としてジカルボシアニン（ペンタメチンシアニン）色素を使用し、そして該媒体は600～800nmに吸収を有し、耐光性及び耐湿性に優れることを開示している。しかしながら該媒体は780nmの半導体レーザーでの記録及び再生を目的としたものであり、620～690nmの光で再生した場合は反射率が小さく、変調度も小さい。且つ再生光安定性に劣る。その理由はそもそもこれがジカルボシアニン色素を使用しているためであり、該色素が600～720nmに大きな吸収を有するためである。なおジカルボシアニン色素を使用した場合この配合割合を小さくすると、620～690nmの光に対する反射率は大きくなり、且つ再生光安定性も良好になるが、780nmの光に対する記録感度が低下し、いずれにせよ実用に供しえない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、780nmの光を用いて記録及び再生が可能で、且つ620～690nmの光でも再生又は記録及び再生が可能な媒体を開発すべく種々検討を行った結果、広い波長範囲に渡り記録層の吸収特性を制御することにより、且つ制御し易い色素を見出すことにより本発明を完成した。

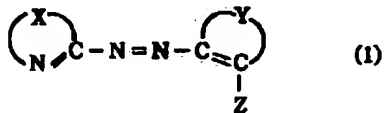
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明な基板上に、色素を含有する記録層、反射層及び保護層を順次積層してなり、770～800nmの光で記録及び再生が可能であり、且つ620～690nmの光でも再生又は記録及び再生が可能な光記録媒体にして、該記録層が下記一般式

(1)〔化2〕で表されるアゾ化合物の金属との錯体と、720～850nmに大きな吸収を有する色素とを含有することを特徴とする光記録媒体であり、また、

【0011】

〔化2〕



〔式(1)に於いて、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有

する基を表す。]

アゾ化合物の金属錯体の膜を形成した状態での吸収ピーク波長が620nm以下である光記録媒体であり、また、基板を通して測定した780nmの光に対する反射率が65%以上、且つ680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が20%以上である光記録媒体であり、また、680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が25%以上である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素から選ばれた色素である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がトリカルボシアニン色素である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がフタロシアニン、ナフタロシアニン色素である光記録媒体である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光記録媒体に於いて用いられる透明な基板としては、信号の記録や読み出しを行う光の透過率が85%以上で、且つ光学異方性の小さいものが好ましい。例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂等のそれ自体公知の樹脂基板が挙げられる。これらの基板は板状でもフィルム状でも良く、又その形状は円形でもカード状でも良い。これらの基板の表面には記録位置を表す案内溝やビットを有していても良い。このような案内溝やビットは、基板の成形時に付与するのが好ましいが、基板の上に紫外線硬化樹脂層を設けて付与することもできる。

【0013】本願発明に於て用いられる一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Xはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にって複素環を形成する残基を表し、具体的にはチアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリドベンゾチアゾール環、ベンゾピリドチアゾール環、ピリドチアゾール環、ピリジン環、キノリン環等を形成する残基が挙げられる。これらの複素環は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ビリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していても良い。複素環上の置換基の中で好ましい置換基は、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1

～25アルキルスルファモイル基、置換基を有していても良い炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、置換基を有していても良いフェニルアゾ基、置換基を有していても良いピリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のカルバモイル基、炭素数2～26のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、炭素数1～25のスルホンアミド基、 $-NR^1R^2$ (R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、又は置換基を有していても良いフェニル基を表し、 R^1 及び R^2 は一緒になって5員環又は6員環を形成していても良い)、ヒドロキシル基、 $-CR^3=C(CN)R^4$ (R^3 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^4 はシアノ基又は炭素数2～7のアルコキシカルボニル基を表す) 等が挙げられる。

【0014】一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表し、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリドン環、テトラヒドロキノリン環又はピラゾール環等を形成する残基が挙げられる。これらの芳香環又は複素環は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、アリールチオ基、アラールキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していても良い。これらの芳香環又は複素環上の置換基の中で好ましい置換基としては、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1～25アルキルスルファモイル基、置換基を有していても良い炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、置換基を有していても良いフェニルアゾ基、置換基を有していても良いピリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のカルバモイル基、炭素数2～26のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、炭素数1～25のスルホンアミド基、 $-NR^1R^2$ (R^1 及び R^2 は前記定義に同じ)、ヒドロキシル基、 $-CR^3=C(CN)R^4$ (R^3 及び R^4 は前記定義に同じ) 等が挙げられる。

【0015】一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Zとしては活性水素を有する基であれば特に制限はないが、好ましいものとしては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、

$-SO_3H$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-NHSO_2R^5$ (R^5 は水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基又は置換基を有していても良いフェニル基を表す)、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-NH_2$ 等が挙げられ、特に好ましいものとしては $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NHSO_2R^5$ (R^5 は前記定義に同じ) が挙げられる。尚、Zが $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 等のように陰イオンに解離しうる基である場合には、アゾ金属錯体化合物の形成に際してはこのままの形で用いてもよいが、陽イオンとの塩の形で用いても良い。かかる陽イオンとしては、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 等の無機系の陽イオンや $P^+(C_6H_5)_4$ 、 $N^+(C_2H_5)_4$ 、 $N^+(C_4H_9)_4$ 、 $C_6H_5N^+(CH_3)_3$ 等の有機系陽イオンが挙げられる。

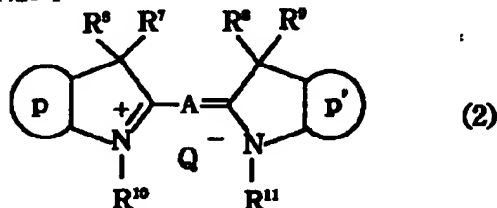
【0016】本発明に於いては、前記アゾ化合物は金属の錯体として用いられる。アゾ化合物と錯体を形成する能力を有する金属としては、例えば、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、オスミウム、イリジウム、白金等の遷移金属が好ましく、特に、ニッケル、コバルト、銅、パラジウムが好ましい。これらは製造時に酢酸塩、ハロゲン化物、 BF_4^- 塩等の形で用いられ、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 等としてアゾ化合物に配位した錯体として得られる。本発明に用いられるアゾ化合物の金属錯体は、例えば古川;Analytica Chimica Acta 140(1982) 281-289 に記載の方法に準じて形成することが出来る。

【0017】本発明に用いられるアゾ化合物の金属錯体の好ましい具体例としては、特公平5-67438 や国際出願公開W091/18950の表1～9に記載の化合物が挙げられる。本発明に於いては、記録層に前記アゾ化合物の金属錯体を単独で用いると780nmの光に対する記録感度と635及び/又は680nmの光の反射率がトレードオフの関係にあり、両者を満足することは出来ない。780nmの光に対して高反射率、高感度であり、且つ635及び/又は680nmの光に対し20%以上、好ましくは25%以上の反射率を確保するためには、前記したアゾ化合物の金属錯体の吸収ピーク波長が620nm以下(吸収ピークが2つ以上ある場合は最も長波長側のピークとする)のものが好ましく、且つアゾ化合物の金属錯体に加えて720～850nmに大きな吸収を有する色素を併用する。720～850nmに大きな吸収を有する色素の具体例としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ベンゾキノロン色素、アントラキノロン色素、ジチオール金属錯体等が挙げられる。前記した色素に於いて、吸収波長は置換基や金属の種類によって大きく異なりうるが、本発明に於いては要するに、720～850nmに大きな吸収(最大吸収もしくは最大吸収に近い吸収)を有し、且つアゾ化合物の金属錯体との相溶性に優れた色素が好ましい。好ましい例としては、トリカルボシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等が挙げら

れる。尚、色素の吸収特性は分子の会合状態によって異なり、溶液と個体（膜）及び濃度で吸収特性は異なるが、本発明に於ける最大吸収波長は色素単独で膜を形成した状態で測定した値とする。前記したトリカルボシアニン色素の代表例としては、下記一般式（2）〔化3〕で示されるインドレニン系トリカルボシアニン色素が挙げられる。

【0018】

【化3】

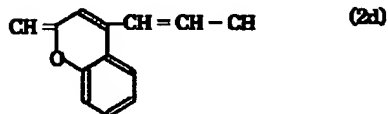
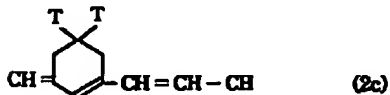
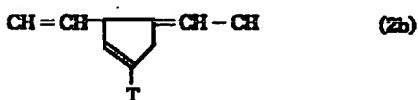
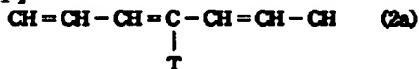


（式中、P及びP'はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する残基を表し、Aは置換基を有していてもよい直鎖又環状のトリカルボシアニンを形成するための連結基を表し、R6、R7、R8、R9、R10、R11はそれぞれ独立に置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルケニル基、又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表し、Q-は陰イオンを表す。）

一般式（2）に於けるAの具体例としては、下記の一般式（2a）～（2d）〔化4〕のいずれかが好ましい。

【0019】

【化4】



（式中、Tは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表す）

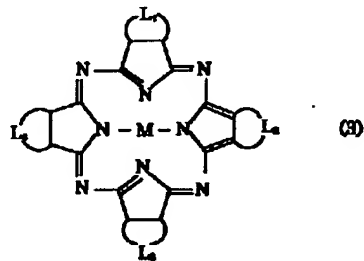
又、一般式（2）のQ-の具体例としては、I-、Br-、Cl-等のハロゲン陰イオン、ClO4-、BF4-、B(R)4-やジチオール金属錯体陰イオン等が好

ましい。

【0020】かかるインドレニン系シアニン色素のより具体例は、例えば特開昭58-112790号、特開昭58-114989号、特開昭59-85791号、特開昭60-83236号に記載されている。又、かかる色素は前記した特許に記載された方法に準じて合成することが出来る。前記したフタロシアニン及びナフタロシアニン色素の代表例としては、下記一般式（3）〔化5〕で示される色素が挙げられる。

【0021】

10 【化5】



（式中、L1、L2、L3、L4はそれぞれ独立にそれが結合している二つの炭素原子と一緒に置換基を有していてもよいベンゼン環又は置換基を有していてもよいナフタレン環を形成する残基を表し、置換基としては置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基及びその塩、エステル基、スルホンアミド基、アミノ基、アンモニウム基、スルホン酸基及びその塩等が挙げられる。又Mは金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物、置換基を有する金属を表す）

30 前記したフタロシアニン、ナフタロシアニン色素の吸収波長はベンゼン環やナフタレン環の置換基の種類及び中心金属（M）の種類で大きく変化するが、720～850nmに大きな吸収を有するように置換基及び中心金属（M）を容易に選択しうる。

【0022】かかるフタロシアニン、ナフタロシアニン色素の具体例は、例えば特開昭61-154888、特開昭61-197280、特開昭61-246091、特開昭63-25092、特開昭63-57287、特開昭63-57288、特開昭63-57289、特開昭63-57290、特開昭63-62794等に記載されている。又これらの色素は前記特許に開示されている方法で合成することが出来る。

【0023】本発明に於いて、アゾ化合物の金属錯体と720～850nmに大きな吸収を有する色素の使用割合は重量比で99：1～60：40が好ましい。アゾ化合物の金属錯体の使用割合が多すぎると780nmに於ける記録感度が低下し、又、少なすぎると780nmに於ける反射率が65%未満となり好ましくない。この記録感度と780nmに於ける反射率の点から前記色素の使用割合は95：5～70：30がより好ましい。

50 【0024】本発明に於いては、基板の上に直接又は無

機系又は有機系の下引き層を介して前記したアゾ化合物の金属錯体と、700~850nm に最大吸収を有する色素の混合物を含有する記録層を設ける。該記録層を設ける方法は、例えばスピンコート法、浸漬法、スプレー法、蒸着法等があるが、スピンコート法が簡便で好ましい。スピンコート法で成膜する際の塗布溶剤としては、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、テトラクロロエタン、プロモホルム、ジプロモエタン、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、乳酸メチル、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、オクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等が好ましい。記録層を成膜する際に必要に応じてバインダーを併用することもできる。好ましいバインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等が挙げられる。記録層の膜厚は通常50nm~1μm、好ましくは70nm~500nmである。

【0025】本発明に於いては、前記した色素を含有する記録層の上に反射層を設ける。反射層としては、金、銀、アルミニウム、銅、白金等の金属やこれらの金属を含有する合金を用いられる。反射層の膜厚は通常40nm~300nm、好ましくは60nm~200nmである。又、記録層と反射層の間に反射率の向上や記録特性の改善のために公知の無機系又は有機系の中間層を設けても良い。更に、本発明に於いては、記録層や反射層を保護するために、反射層の上に保護層を設けてもよい。保護層としては、紫外線硬化性アクリル樹脂、紫外線硬化性エポキシ樹脂、シリコン系ハードコート樹脂等が用いられる。又、基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂、無機系薄膜等を成膜してもよい。

【0026】このようにして得られた本発明の光記録媒体はレーザー光を記録層に集束することにより記録や再*

*生を行うことが出来る。本発明の媒体は、特に780nmのレーザー光で記録出来、且つ該光に対する反射率が65%以上得られ、CD-Rの規格であるオレンジブック規格を満足する。更に、620~690nmの光に対する反射率が20%以上得られ、次期の620~690nmのレーザーを搭載した高密度対応光ディスクプレーヤーでも再生可能である。次期の高密度対応プレーヤーに用いられる光の波長は620~690nmであるが、実用に供せられるレーザーの波長としては、例えば635nm又は680nm前後である。

10 【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらは単なる例示であり本発明の技術的範囲がこれにより限定して解決されるものではない。

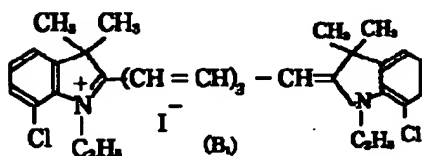
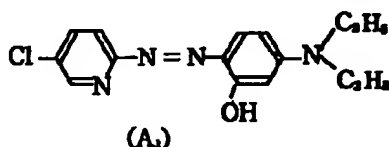
実施例1

厚さ1.2mm、直径120mmのスパイラル状のグループ(深さ140nm、幅0.4μm、ピッチ1.2μm)を有する射出成形ポリカーボネート基板のグループを有する面の中心部に、下記に示したアゾ化合物(A₁)のNi錯体およびトリカルボシアニン色素(B₁)(化6)を重量比90:10の割合の配合物の3.5重量%のオクタフルオロペンタノール溶液を滴下し、この樹脂基板を回転し、樹脂基板上に実質的に色素のみからなる記録層を成膜した。次にこの記録層の上に反射層として厚さ80nmの金薄膜をスパッターにより成膜した。

【0028】更にこの反射層の上に紫外線硬化樹脂(SD-17、大日本インキ製)をスピンコートし、紫外線を照射して膜厚5μmの保護層を成膜し、光記録媒体を製作した。尚、(A₁)のアゾ金属錯体は膜を形成した状態での吸収ピーク波長は580nmで、500~600nmに大きな吸収を有し、(B₁)のシアニン色素は吸収ピーク波長は800nmで、720~850nmに大きな吸収を有する。

【0029】

【化6】



この光記録媒体をターンテーブルに乗せ、2.8m/sの線速で回転させながら、780nmの発振波長を有する半導体レーザーを搭載したドライブ(フィリップス製CD-521)を用いて、レーザービームを基板を通してグループ上の記録層に集束するように制御しながら、記録レーザーパワーを変化させながらFM変調信号を記録した後、同じ装置を用いてレーザー出力を1mWにして記録した信号の読み出しを行った。9mWのレーザー出力の時が最もエラーレートが小さく(最適記録パワー)、3×10⁻³であった。又、未記録部の反射率は70%、ジッター24ns、変※50

※調度も十分大きく(詳細は〔表2〕にまとめた)、きわめて良好な記録、再生ができることが確認された。又、再生波形には殆ど歪は観測されなかった。

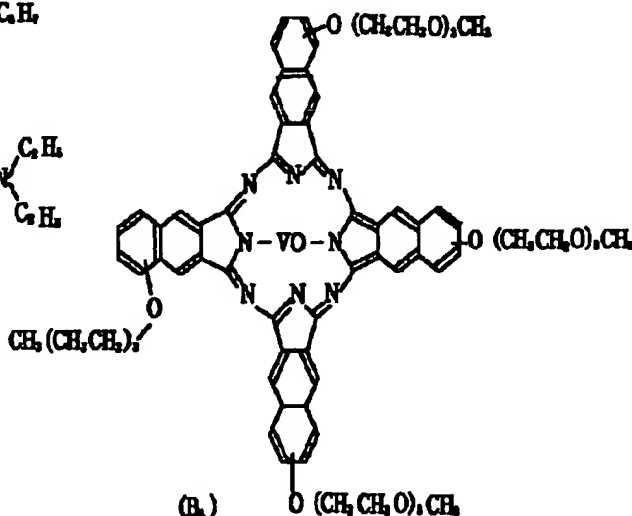
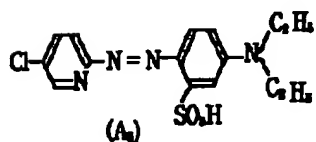
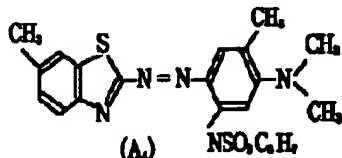
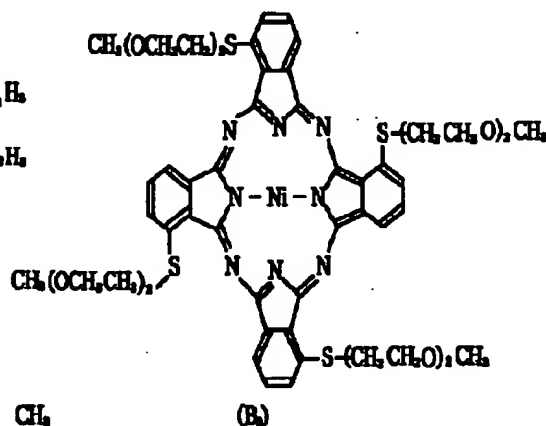
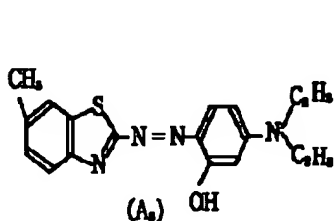
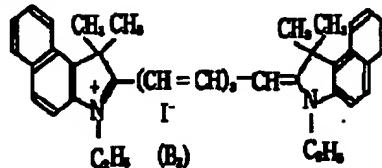
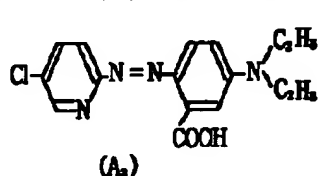
【0030】次にこの記録した媒体を635nmの半導体レーザーを搭載した高密度対応プレーヤーで信号の再生を行った。反射率は30%得られ、変調度も大きく、且つ記録部の反射率が減少するhigh to low記録であった。又、エラーレート及びジッター共に小さく、きわめて良好な再生ができ、再生光安定性も問題なかった。更に、680nmの半導体レーザーを搭載したプレーヤーで再生し

11

たところ、未記録部の反射率は26%、high to low 記録で、変調度も大きく、且つ、エラーレート及びジッターは小さくきわめて良好な再生が出来た。

【0031】実施例2~7

〔表1〕に記載したアゾ化合物(A) (A₁ ~ A₅) の金属(M) 錯体と 700~850nm に大きな吸収を有する色素(B) (B₁ ~ B₄)、〔化7〕を用いる以外は実*



比較例1

国際出願公開w091/18950号の実施例5 (アゾ化合物の金属錯体とジカルボシアニン色素を40:60の割合で使用)に従って媒体を作り実施例1と同じ方法で評価した。780nmでの記録、再生は非常に良好であったが、635nmでの再生に於いては、反射率が9%と小さく、且つ※50

12

* 実施例1に準じて媒体を作り、評価した。780nm及び635nmでの再生結果を〔表2〕にまとめた。尚、全ての媒体はいずれもhigh to low 記録で、780nm及び635nm共にエラーレート及びジッターは小さく、きわめて良好な再生ができ、再生光安定性も問題なかった。

【0032】

【化7】

※変調度も殆ど得られず、再生は出来なかった。尚、該ジカルボシアニン色素の膜を形成した状態の最大吸収波長は690nmで、600~720nmに大きな吸収を有する。

【0033】比較例2

比較例1に於けるアゾ化合物の金属錯体とジカルボシアニン色素を重量比25:75で用いたこと以外は比較例

13

1と同じ方法で媒体を作り、評価した。635nm に於ける未記録部の反射率は30%得られたが、780nmでは記録パワーを15mWにしても殆ど記録できなかった。

【0034】比較例3及び4

〔表1〕に記載したアゾ化合物(A)の金属(M)錯体と700~850nm に大きな吸収を有する色素(B)を用いる以外は実施例1に準じて媒体を作り、評価した。結果*

14

*は他の例とともに〔表2〕にまとめた。比較例3の媒体は780nmで記録パワーを15mWにしても記録出来なかった。又実施例4の媒体は高感度であったが、780nmでの反射率が低く、CD-ROMプレーヤーで再生できなかった。

【0035】

〔表1〕

NO	アゾ化合物の金属錯体 (A) (M) 吸収波			添加色素 (B) 吸収波		* 使用割合
実施例2	A ₂	Co	610nm	B ₁	800nm	85:15
実施例3	A ₃	Ni	570nm	B ₂	820nm	80:20
実施例4	A ₄	Ni	600nm	B ₃	760nm	75:25
実施例5	A ₁	Ni	580nm	B ₄	780nm	95:5
実施例6	A ₅	Pd	605nm	B ₁	800nm	91:10
実施例7	A ₁	Ni	580nm	B ₁	800nm	75:25
比較例3	A ₁	Ni	580nm	B ₁	800nm	100:0
比較例4	A ₁	Ni	580nm	B ₁	800nm	55:45

*使用割合・・・アゾ化合物の金属錯体：添加色素(B)

【0036】

※ ※〔表2〕

NO	最適記録 パワー(mW)	780nm 再生		635nm 再生	
		反射率	変調度	反射率	変調度
実施例1	9.0	70	0.68	30	0.72
実施例2	8.4	68	0.71	28	0.73
実施例3	8.6	71	0.66	32	0.70
実施例4	8.8	68	0.70	26	0.75
実施例5	9.4	72	0.65	32	0.68
実施例6	8.5	67	0.70	28	0.73
実施例7	7.5	66	0.70	27	0.71
比較例1	11.2	75	0.65	9	0.30
比較例2	記録不能	78	—	30	—
比較例3	記録不能	74	—	37	—
比較例4	6.6	60	0.70	35	0.72

尚、変調度は通常 0.6以上得られればよい。

【0037】実施例8

実施例1の媒体を用いて、680nm の半導体レーザーを搭載したドライブ、及び630nm のHe-Ne レーザーを搭載したドライブを用いて記録及び再生を行った。両ドライブ共に良好な記録及び再生が出来た。

【0038】

【発明の効果】本発明の記載特に実施例及び比較例から★

★明らかなように本発明に於いては、基板上に色素を含有する記録層、反射層、保護層を順次積層してなる光記録媒体に於いて、記録層にアゾ化合物の金属錯体と720~850nm に最大吸収を有する色素を用いることにより、780nmの光で記録及び再生が可能(オレンジブック規格を満足)で、且つ620~690nm のレーザーを用いて再生又は記録、再生が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 広瀬 純夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 詫摩 啓輔
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 三沢 伝美
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] the Orange Book specification which this invention is the veneer type optical recording medium which has the record layer which contains coloring matter on a transparent substrate, a reflecting layer, and a protective layer, and is the specification of a recordable compact disk (CD-R) especially -- satisfied (namely, 770-800nm light -- record and reproduction -- it can do) -- and -- 620-690nm It is related with the optical recording medium in which reproduction or record, and reproduction are possible by the light laser beam.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical recording medium which prepared the metaled reflecting layer on the record layer in order to use coloring matter as a record layer and to enlarge a reflection factor as an example of a veneer type optical recording medium, and prepared the protective layer on this further and which can be added, for example, -- Optical Data Storage 1989 Technical It is proposed by Digest Series Vol.1 45 (1989), JP,2-132656,A, JP,2-168446,A, JP,3-215466,A, etc., and the commercial scene is presented as a CD-R medium. this medium and the semiconductor laser of 780 nm -- being recordable -- and -- It has the feature that it is reproducible with the CD player and CD-ROM player of marketing which carries the semiconductor laser which is 780nm.

[0003] However, for recording mass information like a digital animation, chart lasting time is as short as 15 or less minutes. Moreover, if the medium of the former [miniaturization / of a device] in ** is made small, it runs short of capacity. The conventional CD-R medium It is recently although record and reproduction were performed using the semiconductor laser which has the wavelength around 780nm. 620-690nm Semiconductor laser is developed, it becomes higher-density record and/or reproducible, and development of the player dealing with a high-density medium is considered.

[0004] Under the present circumstances, the conventional CD-R medium is wanted at least to be reproducible from the point of compatibility with the player dealing with a high-density medium. The player of this high-density correspondence is also a CD-R medium from the point of this compatibility, although it is design so that it may have the high-density medium and compatibility which are make by the same method as CD, CD-ROM, and this which are the medium only for reproduction which makes a reflecting layer aluminum (aluminum) with which the commercial scene is present now. 620-690nm The reflection factor to light is want to have 25% or more preferably 20% or more.

[0005] However, about the conventional CD-R medium [finishing / record], it is 620-690nm. low to high to which a reflection factor will be as small as about 10%, and a modulation factor will also be small, and the reflection factor of the Records Department will increase if it reproduces by semiconductor laser It is recorded (high to low record to which the reflection factor of the Records Department decreases when it incidentally reproduces with 780nm light). Furthermore, the big distortion to a record wave is observed. The conventional CD-R medium for the fault of such many, and 620-690nm It was made difficult to reproduce with light. moreover, reproduction light stability -- inferior -- for example, -- Even if it reproduces with a 0.5mW output, it also has the trouble that a record signal deteriorates in several reproduction.

[0006] The coloring matter used for the record layer of the conventional CD-R medium which described the reason above is 620-750nm, if it measures in the state where the film was made to form. Since it has big absorption, it is 620-690nm. A reflection factor becomes small, and a modulation factor is also small and reproduction light stability becomes bad conversely. Moreover, about a waveform distortion, the optical path length of the record pit section the reason 620-690nm To light, since it is uneven, this invention persons presume.

[0007] Japanese Patent Publication No. The medium which used the metal complex of the azo compound of the invention in this application for the record layer is indicated by 5-67438. However, this medium is not a thing aiming at CD-R, satisfies the Orange Book which is a thing aiming at record and reproduction, and is the characteristic operation effect of the invention in this application by the light of one wavelength, and is 620-690nm. Light cannot be reproduced, either, or it cannot record and reproduce. For example, a record layer the medium of example 1 publication of this official report Since it has the absorption maximum near 800nm, an Orange Book is not satisfied. Moreover, medium of examples 13-15 It is 780nm although record and reproduction can be performed with 633nm light. With light, it is unrecordable.

[0008] On the other hand, the medium which uses cyanine system coloring matter and the mixed coloring matter of an azo metal chelate compound as a record layer is indicated by the international application public presentation WO 91/18950. Using dicarbocyanine (pentamethine cyanine) coloring matter for this official report as a cyanine dye, this medium is 600-800nm. It has absorption and is indicating excelling in lightfastness and moisture resistance. however, this medium -- 780nm it aims at the

record and reproduction by semiconductor laser -- 620-690nm When it reproduces with light, a reflection factor is small and a modulation factor is also small. And it is inferior to reproduction light stability. The reason is because this is using dicarbocyanine coloring matter primarily, and this coloring matter 600-720nm It is because it has big absorption. In addition, if this blending ratio of coal is made small when dicarbocyanine coloring matter is used, it is 620-690nm. The reflection factor to light is 780nm, although it becomes large and reproduction light stability also becomes good. The record sensitivity to light falls and practical use cannot be presented anyway.

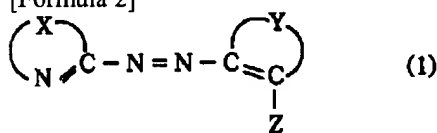
[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons and the light of 780 nm -- using -- record and reproduction -- possible -- and -- the result which examined many things that the medium which the light which is 620-690nm also reproduces reproduction or record, and] should be developed -- the latus wavelength range -- crossing -- the absorption property of a record layer -- control -- things -- and this invention was completed by finding out the coloring matter which is easy to control

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention comes to carry out the laminating of the record layer, reflecting layer, and protective layer which contain coloring matter on a transparent substrate one by one. 770-800nm Record and reproduction are possible with light, and it is 620-690nm. Light is also used as the optical recording medium in which reproduction or record, and reproduction are possible. this record layer -- the following general formula -- a complex with the metal of the azo compound expressed with (1 [-izing 2]), and 720-850nm the optical recording medium characterized by containing the coloring matter which has big absorption -- it is -- moreover [0011]

[Formula 2]



In [formula (1), the basis on which Z has active hydrogen for the residue which becomes together with two carbon atoms which, as for Y, it has combined about the residue which X becomes together with the nitrogen atom and carbon atom which it has combined, and forms a heterocycle, and forms a ring or a heterocycle is expressed.]

The absorption-peak wavelength in the state where the film of the metal complex of an azo compound was formed is 620nm. It is the optical recording medium which is the following. Moreover, it measured through the substrate. The reflection factor to 780nm light 65% or more, and 680nm and/or -- The reflection factor to 635nm light is the optical recording medium which is 20% or more. moreover, 680nm and/or -- The reflection factor to 635nm light is the optical recording medium which is 25% or more. Moreover, 720-850nm The coloring matter which has big absorption Cyanine dye, It is the optical recording medium which is coloring matter chosen from phthalocyanine dye and naphthalocyanine dye. Moreover, 720-850nm It is the optical recording medium whose coloring matter which has big absorption is a TORIKARUBO cyanine dye, and is 720-850nm. The coloring matter which has big absorption is the optical recording medium which are a phthalocyanine and naphthalocyanine dye.

[0012] Hereafter, this invention is explained in detail. As a transparent substrate used in the optical recording medium of this invention, the permeability of the light which performs record and read-out of a signal is 85% or more, and what has a small optical anisotropy is desirable. For example, a resin substrate with an acrylic resin, polycarbonate resin, polyolefin resin, etc. well-known in itself is mentioned. The shape of a tabular or a film has as these substrates, and even if the configuration is circular, a card-like is sufficient as it. You may have the guide rail and pit which express a record position with the front face of these substrates. Although giving at the time of fabrication of a substrate is desirable as for such a guide rail and a pit, they can also prepare and give an ultraviolet-rays hardening resin layer on a substrate.

[0013] In the azo compound expressed with the general formula (1) used in the invention in this application, X expresses the residue which becomes together with the carbon atom and nitrogen atom which it has combined, and forms a heterocycle, and the residue which specifically forms a thiazole ring, a benzothiazole ring, a pyrid benzothiazole ring, a benzo pyrid thiazole ring, a pyrid thiazole ring, a pyridine ring, a quinoline ring, etc. is mentioned. These heterocycles may have the substituent. as an example of a substituent An alkyl group, an alkyl-halide machine, an aryl group, an alkoxy group, a halogenation alkoxy group, An aryloxy group, an alkyl thio machine, an alkyl-halide thio machine, an aryl thio machine, An aralkyl machine, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, an ester machine, a carbamoyl group, An acyl group, the acylamino machine, a sulfamoyl group, a sulfonamide machine, the amino group, a hydroxyl, a phenylazo machine, a pyridinoazo group, a vinyl group, etc. are mentioned, and these substituents may have the substituent further. The alkyl group of the carbon numbers 1-25 in which the substituent desirable in the substituent on a heterocycle may have the substituent, The phloroalkyl machine of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, the alkoxy group of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, A halogen atom, a cyano group, a nitro group, the alkyl thio machine of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, The phloroalkyl thio machine of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, The carbon number 1 which may have the substituent - 25 alkyl sulfamoyl group, The phenyl sulfamoyl group of the carbon numbers 6-30 which may have the substituent, The phenylazo machine which may have the substituent, the pyridinoazo group which may have the substituent, The ester machine of carbon numbers 2-26, the carbamoyl group of carbon numbers 2-26, the acyl group of carbon numbers 2-26, The acylamino machine of carbon numbers 1-25, the sulfonamide machine of carbon numbers 1-25, - NR One R2 (Alkyl Group of Carbon Numbers 1-25 in which R1 and R2 May Have Hydrogen Atom and Substituent Independently, Respectively --) Or the phenyl group which may have the substituent is expressed and it is R1 and R2. It may become together and 5 member rings or 6

member rings may be formed. A hydroxyl, $-\text{CR}_3=\text{C}(\text{CN})\text{R}_4$ (R_3 expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6, and R_4 expresses a cyano group or the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-7), etc. are mentioned.

[0014] In the azo compound expressed with a general formula (1), Y expresses the residue which becomes together with two carbon atoms which it has combined, and forms a ring or a heterocycle, and the residue which specifically forms the benzene ring, a naphthalene ring, a pyridine ring, a pyridone ring, a tetrahydroquinoline ring, or a pyrazole ring is mentioned. These rings or heterocycles may have the substituent. as this substituent An alkyl group, an alkyl-halide machine, an aryl group, an alkoxy group, a halogenation alkoxy group, An aryloxy group, an alkyl thio machine, an alkyl-halide thio machine, an aryl thio machine, An aralkyl machine, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, an ester machine, a carbamoyl group, An acyl group, the acylamino machine, a sulfamoyl group, a sulfonamide machine, the amino group, a hydroxyl, a phenylazo machine, a pyridinoazo group, a vinyl group, etc. are mentioned, and these substituents may have the substituent further. As a desirable substituent, in the substituent on these rings or a heterocycle The alkyl group of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, the phloroalkyl machine of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, The alkoxy group of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, the FURORO alkoxy group of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, A halogen atom, a cyano group, a nitro group, the phloroalkyl thio machine of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent, The carbon number 1 which may have the substituent - 25 alkyl sulfamoyl group, The phenyl sulfamoyl group of the carbon numbers 6-30 which may have the substituent, The phenylazo machine which may have the substituent, the pyridinoazo group which may have the substituent, The ester machine of carbon numbers 2-26, the carbamoyl group of carbon numbers 2-26, the acyl group of carbon numbers 2-26, The acylamino machine of carbon numbers 1-25, the sulfonamide machine of carbon numbers 1-25, $-\text{NR}$ one R_2 (R_1 and R_2 are the same as the aforementioned definition), a hydroxyl, $-\text{CR}_3=\text{C}(\text{CN})\text{R}_4$ (R_3 and R_4 are the same as the aforementioned definition), etc. are mentioned.

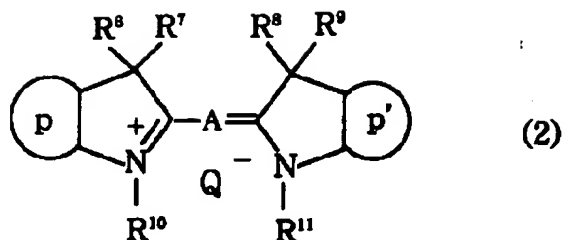
[0015] Although there will be especially no limit if it is the basis which has active hydrogen as Z in the azo compound expressed with a general formula (1), as a desirable thing - OH, $-\text{COOH}$, and $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, and $-\text{NHSO}_2$ Two R_5 (R_5 -- Hydrogen Atom --) Express the phenyl group which may have the alkyl group or substituent of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent. $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, and $-\text{NH}_2$ etc. -- it is mentioned and $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, and $-\text{NHSO}_2$ two R_5 (R_5 is the same as the aforementioned definition) are especially mentioned as a desirable thing In addition, although you may use in a form with this on the occasion of formation of an azo metal complex compound when Z is the basis which can be dissociated to an anion like $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, and $-\text{SO}_3\text{H}$, you may use in the form of a salt with a cation. as this cation -- Na^+ , Li^+ , and K^+ etc. -- the cation of an inorganic system, and P^{+4} (C_6H_5), N^{+4} (C_2H_5) and N^{+4} (C_4H_9) and $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{+3}$ (CH_3) etc. -- an organic system cation is mentioned

[0016] In this invention, the aforementioned azo compound is used as a metaled complex. As a metal which has the capacity which forms an azo compound and a complex, transition metals, such as nickel, cobalt, iron, a ruthenium, a rhodium, palladium, copper, an osmium, iridium, and platinum, are desirable, and nickel, cobalt, copper, and palladium are desirable especially, for example. These are acetate, a halogenide, and BF_4 at the time of manufacture. - It is used in the form of a salt etc. and is obtained as a complex configured in the azo compound as nickel^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , etc. The metal complex of the azo compound used for this invention is Furukawa; Analytica Chimica Acta 140 (1982) 281-289. It can form according to the method of a publication.

[0017] As a desirable example of the metal complex of the azo compound used for this invention, it is JP,5-67438,B. The compound of a publication is mentioned to Tables 1-9 of the international application public presentation WO 91/18950. if the metal complex of the aforementioned azo compound is independently used for a record layer in this invention Record sensitivity to 780nm light 635 -- and/or -- The reflection factor of 680nm light has the relation of a trade-off, and both cannot be satisfied. 780nm light -- receiving -- a high reflection factor and high sensitivity -- it is -- and -- 635 -- and/or -- In order to secure 25% or more of reflection factor preferably 20% or more to 680nm light The absorption-peak wavelength of the metal complex of said azo compound A thing 620nm or less (in a certain case, two or more absorption peaks make it most the peak by the side of long wavelength) is desirable, and adds to the metal complex of an azo compound. 720-850nm The coloring matter which has big absorption is used together. 720 -850nm As an example of coloring matter of having big absorption, a cyanine dye, phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, benzoquinone coloring matter, an anthraquinone pigment, a dithiol metal complex, etc. are mentioned. Although absorption wavelength may change greatly with kinds of substituent metallurgy group in said coloring matter, it sets to this invention, and in short, it is 720-850nm. The coloring matter which has big absorption (absorption near the maximum absorption or the maximum absorption), and is excellent in compatibility with the metal complex of an azo compound is desirable. As a desirable example, TORIKARUBO cyanine system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, naphthalocyanine system coloring matter, etc. are mentioned. In addition, although the absorption property of coloring matter changes with meeting states of a molecule and absorption properties differ by the solution, the individual (film), and concentration, let the maximum absorption wavelength in this invention be the value measured where a film is formed by the coloring matter independent. As said example of representation of a TORIKARUBO cyanine dye, the India renin system TORIKARUBO cyanine dye shown by following general formula (2) [-ized 3] is mentioned.

[0018]

[Formula 3]

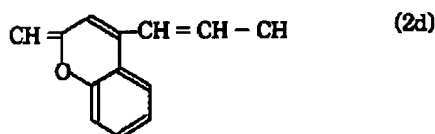
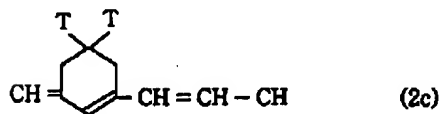
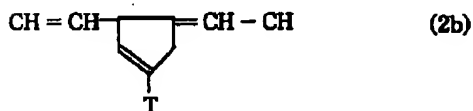
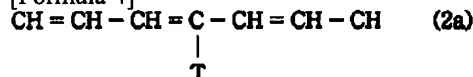


(P and P' expresses among a formula the residue which forms the benzene ring or the naphthalene ring which may have the substituent independently, respectively.) A expresses the connection machine for forming the straight chain and the annular TORIKARUBO cyanine which may have the substituent. R6, R7, R8, R9, the alkyl group by which R10 and R11 may be replaced independently, respectively, the aryl group which may be replaced, the alkenyl machine which may be replaced, or the cycloalkyl machine which may be replaced -- expressing -- Q- An anion is expressed.

It is desirable any of following general formula (2a) - (2d) [-izing 4] they are as an example of A in a general formula (2).

[0019]

[Formula 4]



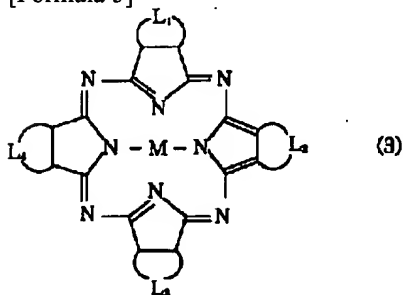
(T expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a cyano group, and a halogen atom among a formula)

moreover, Q+ of a general formula (2) as an example -- I-, Br-, and Cl- etc. -- a halogen anion, ClO4-, BF4-, and B(R)4- A dithiol metal complex anion etc. is desirable.

[0020] The example is indicated by JP,58-112790,A, JP,58-114989,A, JP,59-85791,A, and JP,60-83236,A from this India renin system cyanine dye's. Moreover, this coloring matter is compoundable according to the method indicated by said patent. As an example of representation of said phthalocyanine and naphthalocyanine dye, the coloring matter shown by following general formula (3) [-ized 5] is mentioned.

[0021]

[Formula 5]



(L1, L2, L3, and L4 express among a formula the residue which forms the naphthalene ring which may have the benzene ring which may become together with two carbon atoms which it has combined independently, respectively, and may have the

substituent, or the substituent.) The alkyl group, aryl group which may have the substituent as a substituent, An alkoxy group, an aryloxy group, an alkyl thio machine, an aryl thio machine, a halogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group and its salt, an ester machine, a sulfonamide machine, the amino group, an ammonium, a sulfonic group, its salt, etc. are mentioned. Moreover, M expresses the metal which has a metal, a metallic oxide, a metal halogenide, and a substituent.

Although said absorption wavelength of a phthalocyanine and naphthalocyanine dye changes a lot by the kind of substituent of the benzene ring or a naphthalene ring, and the kind of central metal (M), it can choose a substituent and a central metal (M) easily so that it may have big absorption in 720-850nm.

[0022] The example of this phthalocyanine and naphthalocyanine dye is JP,61-154888,A, JP,61-197280,A JP,61-246091,A It is indicated by JP,63-25092,A, JP,63-57287,A, JP,63-57288,A, JP,63-57289,A, JP,63-57290,A, JP,63-62794,A, etc. Moreover, these coloring matter is compoundable by the method currently indicated by the aforementioned patent.

[0023] It sets to this invention and they are the metal complex of an azo compound, and 720-850nm. As for the operating rate of the coloring matter which has big absorption, 99:1-60:40 are desirable at a weight ratio. If there are too many operating rates of the metal complex of an azo compound If the record sensitivity in 780nm falls and it is too few The reflection factor in 780nm becomes less than 65% and is not desirable. This record sensitivity As for the operating rate of the point of the reflection factor in 780nm to the aforementioned coloring matter, 95:5-70:30 are more desirable.

[0024] The metal complex of the azo compound described above in this invention through the under-coating layer of a direct or inorganic system or an organic system on the substrate, and 700-850nm The record layer containing the mixture of the coloring matter which has the maximum absorption is prepared. Although the method of preparing this record layer has for example, the spin coat method, dip coating, a spray method, a vacuum deposition, etc., its spin coat method is simple and it is desirable. [of the method] As an application solvent at the time of forming membranes by the spin coat method, it is tetrafluoro propanol, an OKUTA fluoro pentanol, a tetrachloroethane, the bromoform, dibromoethane, diacetone alcohol, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, a methyl lactate, and 3-hydroxy. - It is 3. - Methyl -2 - A butanone, an octane, a methylcyclohexane, ethylcyclohexane, a dimethyl cyclohexane, etc. are desirable. In case a record layer is formed, a binder can also be used together if needed. As a desirable binder, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a nitrocellulose, cellulose acetate, ketone resin, acrylic resin, a polyvinyl butyral, a polycarbonate, etc. are mentioned. the thickness of a record layer -- usually -- 50nm - 1 micrometer desirable -- 70nm - 500nm it is .

[0025] In this invention, a reflecting layer is prepared on the record layer containing said coloring matter. As a reflecting layer, the alloy containing metals and these metals, such as gold, silver, aluminum, copper, and platinum, is used. the thickness of a reflecting layer -- usually -- 40nm - 300nm -- desirable -- 60nm - 200nm it is . Moreover, you may prepare improvement in a reflection factor, and the interlayer of an inorganic system well-known for the improvement of a recording characteristic, or an organic system between a record layer and a reflecting layer. Furthermore, in this invention, in order to protect a record layer and a reflecting layer, you may prepare a protective layer on a reflecting layer. As a protective layer, ultraviolet-rays hardenability acrylic resin, an ultraviolet-rays hardenability epoxy resin, a silicone system hard-coat resin, etc. are used. Moreover, you may form ultraviolet-rays hardening resin, an inorganic system thin film, etc. to a substrate mirror-plane side for antisticking, such as a surface protection and dust.

[0026] Thus, the optical recording medium of the obtained this invention can perform record and reproduction by converging a laser beam on a record layer. Especially the medium of this invention is 780nm. It can record by the laser beam, and the reflection factor to this light is obtained 65% or more, and the Orange Book specification which is the specification of CD-R is satisfied. Furthermore, 620-690nm The reflection factor to light is obtained 20% or more, and it is the next term. 620-690nm It is reproducible with the high-density correspondence optical disk player carrying laser. wavelength of the light used for the next high-density correspondence player 620-690nm it is -- although -- as the wavelength of the laser with which practical use is presented -- for example -- 635nm -- or -- It is before and after 680nm.

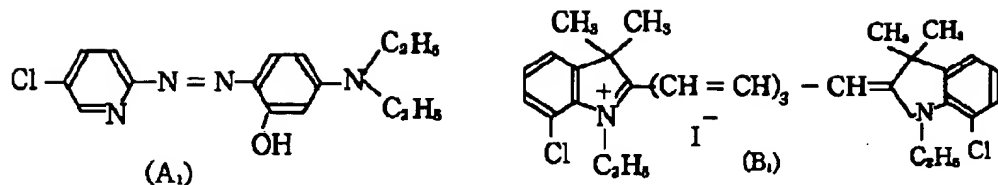
[0027]
. [Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these are mere instantiation, and the technical range of this invention limits them by this, and they are not solved.

Example 1 thickness 1.2mm, diameter Groove of the shape of a 120mm spiral (a depth of 140nm, width-of-face 0.4micrometer, pitch 1.2micrometer). 3.5% of the weight of the OKUTA fluoro pentanol solution of the compound of the rate of the weight ratio 90:10 was dropped for nickel complex and the TORIKARUBO cyanine dye [-izing 6] (B1) of the azo compound (A1) shown below at the core of the field which has the groove of the injection-molding polycarbonate substrate which it has, this resin substrate was rotated, and the record layer which consists only of coloring matter substantially on a resin substrate was formed. Next, the golden thin film with a thickness of 80nm was formed by the spatter as a reflecting layer on this record layer.

[0028] Furthermore, the spin coat of the ultraviolet-rays hardening resin (SD-17, Dainippon Ink make) was carried out on this reflecting layer, ultraviolet rays were irradiated, the protective layer of 5 micrometers of thickness was formed, and the optical recording medium was manufactured. in addition (A1) the absorption-peak wavelength in the state where the azo metal complex formed the film -- 580nm it is -- 500-600nm It has big absorption (B1). a cyanine dye -- absorption-peak wavelength -- 800nm it is -- 720-850nm It has big absorption.

[0029]

[Formula 6]



200nm

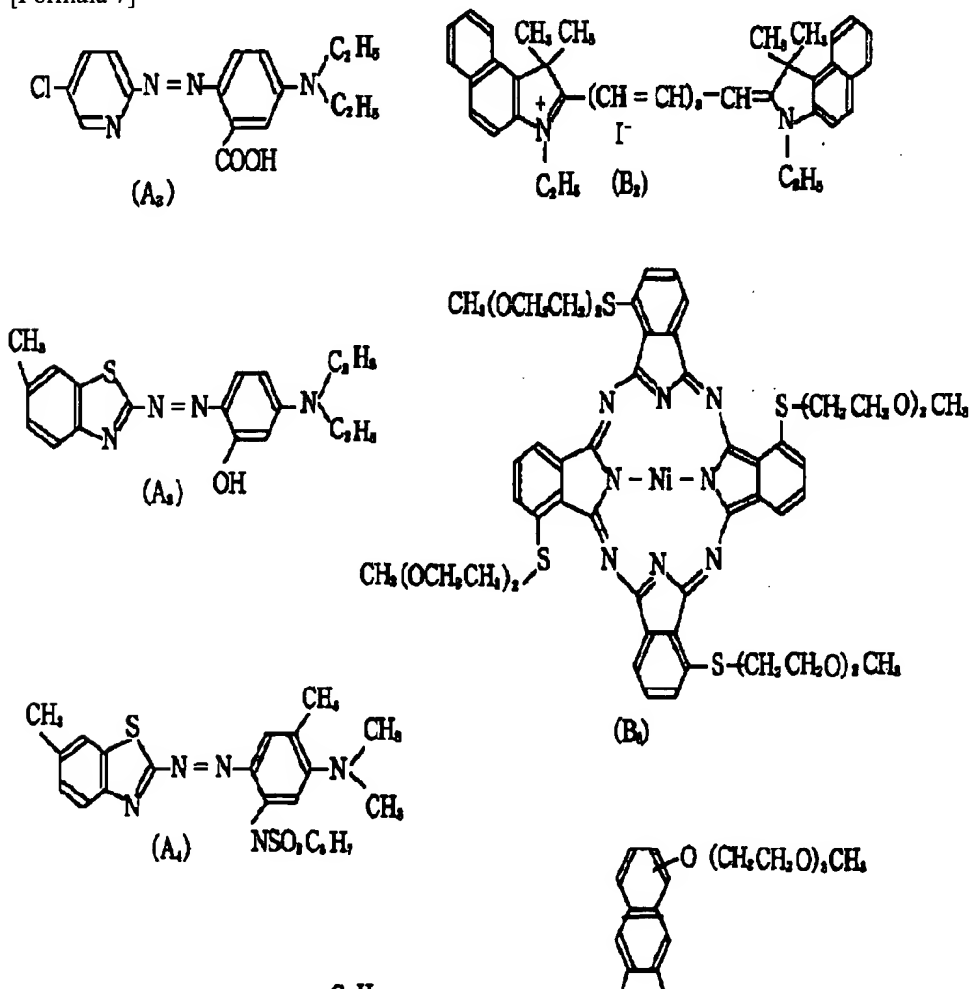
While putting this optical recording medium on a turntable and rotating it with the linear velocity of 2.8 m/s 780nm After changing a record laser power, living long and recording FM modulating signal, controlling a laser beam using the drive (Philips CDD- 521) which carried the semiconductor laser which has oscillation wavelength to converge on the record layer on a groove through a substrate, the same equipment is used, and it is 1mW about a laser output. The signal which recorded by carrying out was read. 9mW An error rate is the smallest (the optimal record power), and the time of a laser output was 3×10^{-3} . Moreover, it was checked that record also with a sufficiently large (it collected into [Table 2] for details) very good modulation factor and reproduction can do the reflection factor of the non-Records Department jitter 24ns 70%. Moreover, distortion was hardly observed by the reproduction wave.

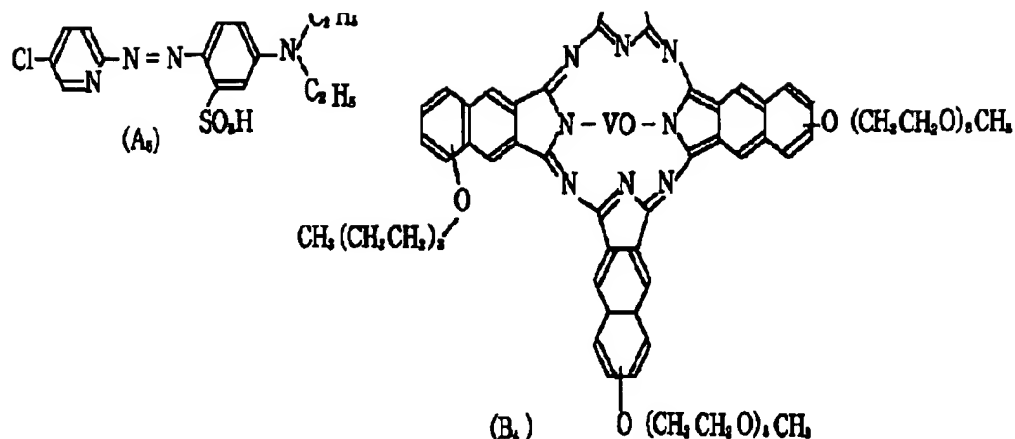
[0030] Next, this recorded medium The signal was reproduced with the high-density correspondence player which carried 635nm semiconductor laser. A reflection factor is high to low to which it is obtained 30%, and a modulation factor is also large and the reflection factor of the Records Department decreases. It was record. Moreover, the error rate and the jitter were small, very good reproduction was completed and reproduction light stability was also satisfactory. Furthermore, when it reproduced with the player which carried the semiconductor laser of 680 nm, the reflection factor of the non-Records Department is 26% and high to low. It is record and reproduction also of a modulation factor with small very good error rate and jitter was completed greatly.

[0031] Azo compound indicated in the examples 2-7 [Table 1] (A) (A₁ - A₅) Metal (M) complex 700-850nm According to the example 1, the medium was made and evaluated except using the coloring matter (B) (B₁ - B₄) which has big absorption, and [-izing 7]. 780nm And 635nm The reproduction result was summarized in [Table 2]. In addition, each of all media is high to low. By record, they are 780nm and 635nm. It was small, and very good reproduction of both error rates and jitters was completed, and its reproduction light stability was also satisfactory.

[0032]

[Formula 7]





The medium was made according to the example 5 (the metal complex and dicarbocyanine coloring matter of an azo compound are used at a rate of 40:60) of the example of comparison 1 international application public presentation WO 91/No. 18950, and the same method as an example 1 estimated. 780nm Although record and reproduction were very good, in reproduction by 635 nm, the reflection factor was as small as 9%, and most modulation factors were not obtained, and reproduction was not completed. In addition, the maximum absorption wavelength in the state where the film of this dicarbocyanine coloring matter was formed at 690nm, it is 600-720nm. It has big absorption.

[0033] The same method as the example 1 of comparison made and estimated the medium except having used the metal complex and dicarbocyanine coloring matter of an azo compound in the example 1 of example of comparison 2 comparison by the weight ratio 25:75. 635nm Although the reflection factor of the non-Records Department which can set was obtained 30%, in 780 nm, record power was hardly unrecordable as for 15mW.

[0034] Metal (M) complex of the azo compound (A) indicated for the examples 3 and 4 of comparison [Table 1] 700-850nm According to the example 1, the medium was made and evaluated except using the coloring matter (B) which has big absorption. The result was summarized in [Table 2] with other examples. Medium of the example 3 of comparison Record power was unrecordable as for 15mW by 780nm. Moreover, although the medium of an example 4 was high sensitivity, its reflection factor in 780 nm was low, and has not reproduced it with a CD-ROM player.

[0035]

[Table 1]

NO	アゾ化合物の金属錯体			添加色素		* 使用割合
	(A)	(M)	吸収波	(B)	吸収波	
実施例 2	A ₂	C o	610nm	B ₁	800nm	85:15
実施例 3	A ₃	N i	570nm	B ₂	820nm	80:20
実施例 4	A ₄	N i	600nm	B ₃	760nm	75:25
実施例 5	A ₁	N i	580nm	B ₄	780nm	95:5
実施例 6	A ₅	P d	605nm	B ₁	800nm	91:10
実施例 7	A ₁	N i	580nm	B ₁	800nm	75:25
比較例 3	A ₁	N i	580nm	B ₁	800n	100:0
比較例 4	A ₁	N i	580nm	B ₁	800n	55:45

* Operating rate .. Metal complex:addition coloring matter which is an azo compound (B)

[0036]

[Table 2]

NO	最適記録 パワー(mW)	780nm 再生		635nm 再生	
		反射率	変調度	反射率	変調度
実施例 1	9.0	70	0.68	30	0.72
実施例 2	8.4	68	0.71	28	0.73
実施例 3	8.6	71	0.66	32	0.70
実施例 4	8.8	68	0.70	26	0.75
実施例 5	9.4	72	0.65	32	0.68
実施例 6	8.5	67	0.70	28	0.73
実施例 7	7.5	66	0.70	27	0.71
比較例 1	11.2	75	0.65	9	0.30
比較例 2	記録不能	78	—	30	—
比較例 3	記録不能	74	—	37	—
比較例 4	6.6	60	0.70	35	0.72

In addition, a modulation factor is usual. What is necessary is to just be obtained 0.6 or more.

[0037] The medium of example 8 example 1 is used and it is 680nm. The drive which carried semiconductor laser, and 630nm helium-Ne Record and reproduction were performed using the drive which carried laser. Record and reproduction with both good drives were completed.

[0038]

[Effect of the Invention] It sets to this invention so that clearly from a publication especially the example, and the example of comparison of this invention. the optical recording medium which comes to carry out the laminating of the record layer which contains coloring matter on a substrate, a reflecting layer, and the protective layer one by one -- setting -- a record layer -- metal complex of an azo compound 720-850nm by using the coloring matter which has the maximum absorption, record and reproduction are possible with the light of 780 nm (Orange Book specification is satisfied) -- it is -- and -- 620-690nm Reproduction or record, and reproduction are possible using laser.

[Translation done.]